

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

05 October 2000 (05.10.00)

International application No.:

PCT/JP00/01863

Applicant's or agent's file reference:

PCT010JST

International filing date:

27 March 2000 (27.03.00)

Priority date:

26 March 1999 (26.03.99)

Applicant:

ANDO, Toshihiro et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

17 July 2000 (17.07.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

HIRAYAMA, Kazuyuki
Shinjukugyoen Building, 6th Floor
3-10, Shinjuku 2-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0022
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 20 June 2001 (20.06.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PCT010JST	
International application No. PCT/JP00/01863	International filing date (day/month/year) 27 March 2000 (27.03.00)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address JAPAN as represented by THE HEAD OF NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS, SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY 1-1 Namiki Tsukuba-shi Ibaraki 305-0044 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE 2-1, Sengen 1-chome Tsukuba-shi Ibaraki 305-0047 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Susumu Kubo
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

HIRAYAMA, Kazuyuki
Shinjukugyoen Building, 6th Floor
3-10, Shinjuku 2-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0022
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 07 août 2001 (07.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PCT010JST	
International application No. PCT/JP00/01863	International filing date (day/month/year) 27 mars 2000 (27.03.00)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
1) ANDO, Toshihiro 2 SATO, Yoichiro 3) YASU, Eiji 4) GAMO, Mika 5) SAKAGUCHI, Isao National Institute for Research in Inorganic Materials 1-1 Namiki Tsukuba-shi Ibaraki 305-0044 Japan	JP	JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
1) ANDO, Toshihiro 2 SATO, Yoichiro 3) YASU, Eiji 4) GAMO, Mika 5) SAKAGUCHI, Isao National Institute for Materials Science 2-1, Sengen 1-chome Tsukuba-shi Ibaraki 305-0047 Japan	JP	JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Susumu Kubo
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, "diamond, n-type, sulfur"
JICST FILE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 63-302516, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 December, 1988 (09.12.88), Claims 1 to 3; page 2, lower right column, lines 15 to 18; page 3, upper left column, lines 13 to 19; Table 1 (Family: none)	1 - 19
Y	JP, 5-24989, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0005], [0010] (Family: none)	1 - 19
Y	JP, 5-17291, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims 2, 5; Par. Nos. [0007], [0026] to [0027], [0037] (Family: none)	1 - 19
Y	A. B. Anderson et al., "Molecular-orbital theory of monatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond", Physical Review B, Vol.54, No.20, Nov. 1996, pp. 14341-14348, especially, TABLE III	15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2000 (28.04.00)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

4T
PTO/Person
Translation

Rec'd 20 SEP 2001

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT010JST	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/01863	International filing date (day/month/year) 27 March 2000 (27.03.00)	Priority date (day/month/year) 26 March 1999 (26.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C30B 29/04, H01L 21/205, C01B 31/06		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 17 July 2000 (17.07.00)	Date of completion of this report 05 March 2001 (05.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-2,6-15, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 3-5, filed with the letter of 20 December 2000 (20.12.2000)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1-7, filed with the letter of 20 December 2000 (20.12.2000)
- ☒ the drawings:
pages 1-13, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 8-19
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/01863

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- Document 1: JP, 63-302516, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 9 December 1988 (09.12.88) (Family: none)
- Document 2: JP, 5-24989, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 2 February 1993 (02.02.93) (Family: none)
- Document 3: JP, 5-17291, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 26 January 1993 (26.01.93) (Family: none)
- Document 4: Alfred B. Anderson et al., "Molecular-orbital theory of monatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond", Physical Review B, Vo. 54, No. 20, 15 November 1996, pp. 14341-14348

Claims 1 and 2

The invention described in Claims 1 and 2 involves an inventive step in the light of the documents cited in the international search report.

Documents 1-4 do not disclose n-type semiconductor diamonds "wherein the atoms of the n-type impurity in the n type semiconductor diamond are sulphur atoms, and these sulphur atoms form a single donor level of 0.38 eV, with crystalline integrity such that the temperature dependence

of mobility at temperatures (T) upwards of room temperature is $T^{-3/2}$, crystalline integrity giving a single Raman spectrum with a half value amplitude of 2.6 cm^{-1} , crystalline integrity showing exciton photogeneration and crystalline integrity showing a clear Kikuchi pattern on reflection electron beam diffraction", and these features could not be easily deduced by a person skilled in the art from the values for electron mobility and S concentration in Table 1 of Document 1.

Claims 3-7

The invention disclosed in Claims 3-7 involves an inventive step relative to the documents cited in the international search report.

Documents 1-4 do not disclose a method for fabricating an n-type semiconductor diamond in which "the diamond substrate is mechanically polished to form an inclined substrate and the surface of this substrate is given a smoothing treatment; and an n-type semiconductor diamond is grown epitaxially on the aforementioned smoothed substrate by exciting a gaseous starting material comprising a volatile hydrocarbon, a sulphur compound and gaseous hydrogen with microwave plasma while maintaining a set substrate temperature. Moreover, by this means, the present invention offers the advantageous effect that it gives diamonds with sufficient crystalline integrity to be usable as n-type semiconductor electronic devices.

09/026188 (5310)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT-111-00	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/01865	International filing date (day/month/year) 27 March 2000 (27.03.00)	Priority date (day/month/year) 30 March 1999 (30.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01L 21/3065, 21/768, B81C 1/00		RECEIVED NOV 09 2001
Applicant CITIZEN WATCH CO., LTD.		TC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 25 August 2000 (25.08.00)	Date of completion of this report 01 March 2001 (01.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/01865

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-25, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages 2-4,7,9,10,13-19,22,24, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1,5,6,12,23, filed with the letter of 30 January 2001 (30.01.2001)
- ☒ the drawings:
 pages 1-51, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 8,11,20,21
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/01865

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7,9,10,12-19,22-24	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7,9,10,12-19,22-24	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7,9,10,12-19,22-24	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 9-172068, A (NEC CORPORATION), 30 June 1997
 Document 2: EP, 0783178, A (TOSHIBA CORPORATION), 29 August 1996
 Document 3: US, 5461003, A (TEXAS INSTRUMENTS), 24 October 1995

Concerning Claims 1-7, 9, 10, 12-19, 22

The subject matter of claims 1-7, 9, 10, 12-19, and 22 appears to involve an inventive step with regard to documents 1-3 cited in the ISR.

A specific pressure when performing plasma selective etching—namely, pressure in the range 100-1500 Pa specified in the present invention—is not described in any of documents 1-3. This point does not appear to be easy for a person skilled in the art to conceive because there are restrictions on the combination of plasma selective etching using a reaction gas that includes oxygen or oxygens atom and a conductive resin and an insulating material whose main component is tantalum oxide or silicon oxide formed on a resin material.

Concerning Claims 23, 24

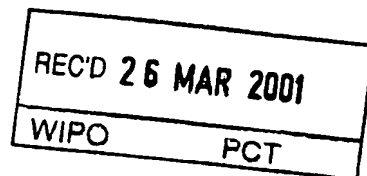
The subject matter of claims 23 and 24 appears to involve an inventive step with regard to documents 1-3 cited in the ISR.

Using a pressure of 100-1500 Pa in plasma reactive etching and forming a film of porous material using inclined vapor deposition of silicon dioxide atop a sacrifice layer is not described in any of documents 1-3, and does not appear to be easy for a person skilled in the art to conceive.

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 PCT010JST	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/01863	国際出願日 (日.月.年) 27.03.00	優先日 (日.月.年) 26.03.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl. C30B29/04, H01L21/205, C01B31/06		
出願人(氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 5 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☐ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.07.00	国際予備審査報告を作成した日 05.03.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 三崎 仁	4G 2927
	電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- | | | | | | |
|-------------------------------------|------------|---|-----------|--------------------|-------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 明細書 | 第 | 1-2, 6-15 | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 | | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 | 3-5 | ページ、 | 20.12.00 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 請求の範囲 | 第 | | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | 1-7 | 項、 | 20.12.00 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 図面 | 第 | 1-13 | ページ /図、 | 出願時に提出されたもの |
| | 図面 | 第 | | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 図面 | 第 | | ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 8-19 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-7	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-7	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-7	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

- 文献1: JP, 63-302516, A (住友電気工業株式会社), 9.12月.1988(09.12.88) (ファミリーなし)
 文献2: JP, 5-24989, A (住友電気工業株式会社), 2.2月.1993(02.02.93) (ファミリーなし)
 文献3: JP, 5-17291, A (松下電器産業株式会社), 26.1月.1993(26.01.93) (ファミリーなし)
 文献4: Alfred B. Anderson et al., "Molecular-orbital theory of monatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond", Physical Review B, Vol.54, No.20, 15.Nov.1996, pp. 14341-14348

(請求の範囲1-2)

請求の範囲1-2に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。

文献1-4には「n型半導体ダイヤモンドにおいて、n型不純物原子がイオウ原子であり、このイオウ原子が0.38eVの単一のドナーレベルを形成しており、かつ、移動度の温度依存性が室温以上の温度(T)領域において $T^{-3/2}$ である結晶完全性と、半値幅 2.6 cm^{-1} の単一のラマンスペクトルを有する結晶完全性と、励起子発光が観測される結晶完全性と、反射電子線回折において鮮明な菊池パターンが観測される結晶完全性とを有する」n型半導体ダイヤモンドが記載されておらず、しかもその点は文献1の表1の電子移動度およびS濃度の値から当業者といえども容易に想到し得ない。

(請求の範囲3-7)

請求の範囲3-7に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。

文献1-4には「ダイヤモンド基板を機械研磨によって傾斜基板にし、この傾斜基板の表面を平滑化处理し、揮発性炭化水素とイオウ化合物と水素ガスとから成る原料ガスをマイクロ波プラズマで励起して、所定の基板温度を保ちながら、上記平滑化处理した基板上にn型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長する」n型半導体ダイヤモンドの製造方法が記載されておらず、一方、本願発明はそれによりn型半導体電子デバイスとして使用できるほどの完全結晶性を有するダイヤモンドが得られるという有利な効果を発揮する。

リンをドーピングさせる化学輸送反応法も知られている。

しかし、黒鉛と赤リンの反応速度や蒸発速度の違いのため、リン濃度の制御が困難となり、高品質のn型半導体は得られない。

また、最近、5価以上の原子をドナー原子として添加したn型ダイヤモンド半導体の提案もなされている（特開平10-194889号公報参照）。しかしながら、イオウを添加した半導体電子デバイスに適用できるn型半導体ダイヤモンドは未だ実現されておらず、その製造方法について課題となっている。

この発明は、このような従来の技術における課題を解決するものであり、第1の目的として、半導体デバイスに適用可能な完全結晶性を有するn型半導体ダイヤモンドを提供することにある。さらに第2の目的として、半導体電子デバイスに適用可能な完全結晶性を有するn型ダイヤモンドを得ることができる製造方法を提供することにある。

発明の開示

この第1の目的を達成するために、本発明のn型半導体ダイヤモンドは、n型不純物原子がイオウ原子であり、このイオウ原子が0.38 eVの単一のドナーレベルを形成しており、かつ、移動度の温度依存性が室温以上の温度(T)領域において $T^{-3/2}$ である結晶完全性と、半値幅 2.6 cm^{-1} の単一のラマンスペクトルを有する結晶性完全と、励起子発光が観測される結晶完全性と、反射電子線回折において鮮明な菊池パターンが観測される結晶完全性とを有することを特徴とする。

本発明のn型半導体ダイヤモンドは、好ましくは、室温において、キャリア濃度が $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、かつ、移動度が $580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上とされる。

このように、本発明のn型半導体ダイヤモンドは、高い結晶完全性を有するので、従来からのp型半導体ダイヤモンドと組み合わせることによって、優れた電気的特性を有するpn接合を形成することができ、半導体電子デバイスに適用できる。

また、第2の目的を達成するために、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造

方法は、ダイヤモンド基板を機械研磨によって傾斜基板にし、この傾斜基板の表面を平滑化処理し、揮発性炭化水素とイオウ化合物と水素ガスとから成る原料ガスをマイクロ波プラズマで励起して、所定の基板温度を保ちながら、上記平滑化処理した基板上にn型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長することを特徴とする。

上記ダイヤモンド基板は、ダイヤモンド(100)面方位基板を使用する。

また、傾斜基板は、ダイヤモンド(100)面方位基板を基板の面法線が<100>方向と<010>方向又は<100>方向と<001>方向とが成す平面内で<100>方向を基準として1.5～6度の範囲のいずれかの角度で傾くように機械研磨して形成する原子層オーダーのステップから成る傾斜基板とするのが好ましい。

また、平滑化処理は、好ましくは、傾斜基板を、出力200～1200W、周波数2.45GHz、水素圧力10～50Torrのマイクロ波水素プラズマに、基板温度700～1200℃で、0.5～5時間晒し、基板表面を原子層オーダーで平滑化する。

これらの処理によって、基板表面は原子オーダーで平滑化され、また(100)面が原子層オーダーでステップ状に連なった表面が得られる。

また、所定の基板温度は、好ましくは、700℃～1100℃、さらに好ましくは830℃に設定する。

このような方法による本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法によれば、キャリアが単一のドナーレベルから供給されるn型導電性を有し、移動度が大きく、かつ結晶欠陥の少ないn型半導体ダイヤモンドが得られる。

図面の簡単な説明

この発明は以下の詳細な説明及び本発明の実施例を示す添付図面によって、より良く理解されるものとなろう。なお添付図面に示す実施例は本発明を特定するものではなく、説明及び理解を容易とするためにだけ用いられるものである。

第2の目的に対応して図中、

図1は本実施例の基板前処理による基板表面状態を示す模式図である。

図 2 は本実施例の基板前処理による基板表面形状の原子間力顕微鏡 (A F M) 写真である。

図 3 は本実施例の基板前処理を施した基板と施さない基板とにイオウドーピング n 型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長した場合の表面形状を比較した光学顕微鏡写真である。

図 4 は本実施例で用いたマイクロ波プラズマ C V D 装置の概略構成図である。

図 5 は本実施例のイオウドーピング n 型半導体ダイヤモンドホモエピタキシー成長条件を示す図である。

第 1 の目的に対応して、

図 6 は本実施例のイオウドーピング n 型半導体ダイヤモンドのキャリア濃度の温度依存性を示す図である。

図 7 は本実施例のイオウドーピング n 型半導体ダイヤモンドのホール係数測定による移動度の温度依存性を示す図である。

請 求 の 範 囲

1. (補正後) n型半導体ダイヤモンドにおいて、n型不純物原子がイオウ原子であり、このイオウ原子が0.38 eVの単一のドナーレベルを形成しており、かつ、移動度の温度依存性が室温以上の温度(T)領域において $T^{-3/2}$ である結晶完全性と、半値幅 2.6 cm^{-1} の単一のラマンスペクトルを有する結晶完全性と、励起子発光が観測される結晶完全性と、反射電子線回折において鮮明な菊池パターンが観測される結晶完全性とを有することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンド。
2. (補正後) 室温において、キャリア濃度が $1.4 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ 以上であり、かつ、移動度が $580\text{ cm}^2\text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であることを特徴とする、請求の範囲1に記載のn型半導体ダイヤモンド。
3. (補正後) ダイヤモンド基板を機械研磨によって傾斜基板にし、この傾斜基板の表面を平滑化处理し、揮発性炭化水素とイオウ化合物と水素ガスとから成る原料ガスをマイクロ波プラズマで励起して、所定の基板温度を保ちながら、上記平滑化处理した基板上にn型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンドの製造方法。
4. (補正後) 前記ダイヤモンド基板は、ダイヤモンド(100)面方位基板であることを特徴とする、請求の範囲3に記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
5. (補正後) 前記傾斜基板は、ダイヤモンド(100)面方位基板をこの基板の面法線が<100>方向と<010>方向又は<100>方向と<001>方向とが成す平面内で<100>方向を基準として1.5~6度の範囲のいずれかの角度で傾くように機械研磨して形成する原子層オーダーのステップから成る傾斜基板であることを特徴とする、請求の範囲3に記載のn型半導体ダイ

ダイヤモンドの製造方法。

6. (補正後) 前記平滑化処理は、前記傾斜基板を、出力200～1200W、周波数2.45GHz、水素圧力10～50Torrのマイクロ波水素プラズマに、基板温度700～1200℃で、0.5～5時間晒し、上記基板表面を原子層オーダーで平滑化することを特徴とする、請求の範囲3に記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。

7. (補正後) 前記所定の基板温度は、700℃～1100℃、好ましくは830℃に設定されることを特徴とする、請求の範囲3に記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。

- 8. (削除)
- 9. (削除)
- 10. (削除)
- 11. (削除)
- 12. (削除)
- 13. (削除)
- 14. (削除)
- 15. (削除)
- 16. (削除)
- 17. (削除)
- 18. (削除)
- 19. (削除)

PCT

E P



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 PCT010JST	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/01863	国際出願日 (日.月.年) 27.03.00	優先日 (日.月.年) 26.03.99
出願人 (氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 4 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☒ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約（第1ページの5の続き）

基板（15）を研磨して傾斜基板とし、この基板（15）を水素プラズマに晒して平滑化する。この基板（15）を加熱しつつ基板表面温度が830℃になるように制御するとともに、反応管（7）にメタン1%／硫化水素50ppm／水素の混合ガス200ml/minを導入し、マイクロ波プラズマ（19）を励起し、上記基板（15）上にn型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長させる。このようにして0.38eVの活性化エネルギーの単一ドナーレベルを有する高移動度かつ高品質のイオウドーピングn型半導体ダイヤモンドが得られる。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, 「diamond, n-type, sulfur」

JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 63-302516, A (住友電気工業株式会社), 9.12月.1988(09.12.88), 請求項1-3, 第2頁右下欄第15-18行, 第3頁左上欄第13-19行, 表1 (ファミリーなし)	1 - 19
Y	JP, 5-24989, A (住友電気工業株式会社), 2.2月.1993(02.02.93), 請求項1, 段落【0003】, 【0005】, 【0010】 (ファミリーなし)	1 - 19
Y	JP, 5-17291, A (松下電器産業株式会社), 26.1月.1993(26.01.93), 請求項2, 5, 段落【0007】, 【0026】 - 【0027】, 【0037】 (ファミリー なし)	1 - 19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十棲 毅

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	A. B. Anderson et al., "Molecular-orbital theory of monatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond", Physical Review B, Vol. 54, No. 20, Nov. 1996, pp. 14341-14348 特にTABLE III	15

SEP 20 2001

Also, there has recently been proposed an n-type diamond semiconductor having atoms of a valence number of 5 or more added thereto as donor atoms. See JP P 10-194889 A. However, a phosphorus added n-type semiconductor diamond applicable to a semiconductor electronic device has remained unrealized and a method of its making has become a problem awaiting solution.

This invention is aimed to solve such problems encountered in the prior art and has for its first object to provide a method that enables making an n-type semiconductor diamond of a perfect crystallinity that is applicable to a semiconductor electronic device.

The present invention also has for a second object to provide an n-type semiconductor diamond which having a perfect crystallinity is applicable to a semiconductor device.

15 Summary of the Invention

In order to achieve the first object mentioned above, there is provided in accordance with the present invention, a method of making an n-type semiconductor diamond which comprises: mechanically polishing a diamond substrate to make it an inclined substrate; subjecting a surface of the inclined substrate to a smoothening treatment to make it even; exciting a raw material gas made of a volatile hydrocarbon compound, a sulfur compound and a hydrogen gas by a microwave plasma while maintaining at a given temperature the diamond substrate surface smoothened as aforesaid to cause n-type semiconductor diamond to grow epitaxially on the surface smoothened substrate.

For the diamond substrate, use is made of a diamond (100) face oriented substrate.

Also, the inclined substrate is formed by mechanically polishing a diamond (100) face oriented substrate so that its face normal is inclined at an angle in a range between 1.5 degree and 6 degrees with respect to its <100> direction in a plane made by

either its $\langle 100 \rangle$ and $\langle 010 \rangle$ directions or its $\langle 100 \rangle$ and $\langle 001 \rangle$ directions.

Also, it is desirable that the surface smoothening treatment should comprise either a treatment in which the inclined substrate is
5 exposed to a hydrogen plasma or a treatment in which it is exposed to an oxidizing flame such as an acetylene combustion flame.

Such a treatment as mentioned above smoothenes the substrate surface in an atomic order and gives rise to a surface having (100) faces laid stepped consecutively each in an order of an atomic layer.

10 Also, the hydrogen plasma exposure treatment includes a treatment of exposing the inclined substrate to the hydrogen plasma of a hydrogen pressure of 10 to 50 Torr and a microwave output of 200 to 1200 W at a substrate temperature of 700 to 1200°C for a period of 0.5 hour to 5 hours.

15 Further, the said given substrate temperature lies in a range between 700 and 1100°C, preferably at 830°C.

Also, it is desirable that the volatile hydrocarbon compound as a component of the raw material gas is an alkane or an alkene. Preferably, the alkane is methane, ethane or propane, and the alkene
20 is ethylene or propylene.

Also, the sulfur compound as a component of the raw material gas is preferably hydrogen sulfide or carbon disulfide. Alternatively, it may be an organic sulfur compound and, for example, lower alkyl mercaptan is suitable.

25 Also, in a method of making an n-type semiconductor diamond according to the present invention, the raw material gas may be made of methane of a concentration of 0.1 % to 5 %, hydrogen sulfide of a concentration of 1 ppm to 2000 ppm and hydrogen and, while being drawn at a rate of flow of $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ under a pressure of 30 to 60
30 Torr, it can be excited by the microwave plasma having a microwave frequency of 2.45 GHz and a microwave output of 300 to 400 W.

A method of making an n-type semiconductor diamond

according to the present invention as described above enables making an n-type semiconductor diamond that has the n-type electrical conductivity, the characteristic found where carriers are supplied from a single donor level and that is large in mobility and
5 has crystal defect reduced to minimum.

In order to achieve the second object mentioned above, the present invention also provides an n-type semiconductor diamond as made by a method as mentioned above wherein it has impurity atoms comprising sulfur atoms forming a donor level of 0.38 eV.

10 Further, such an n-type semiconductor diamond has a perfect crystallinity such that the carrier mobility of the material at a temperature T range in excess of the room temperature has a temperature dependency as $T^{-3/2}$ dependent, and is applicable to a semiconductor electronic device.

15 Further, such an n-type semiconductor diamond has a perfect crystallinity such that a light emission by free and a light emission by bound excitons are observable, and is applicable to a semiconductor electronic device.

Further, such an n-type semiconductor diamond has a perfect
20 crystallinity such that at a room temperature it has a carrier concentration not less than $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ and a carrier mobility not less than $580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and is applicable to a semiconductor electronic device.

Further, such an n-type semiconductor diamond has a perfect
25 crystallinity such that it has a diamond peak in its Raman spectrum, whose half width is not more than 2.6 cm^{-1} .

Therefore, using an n-type semiconductor diamond in combination with the conventional p-type semiconductor diamond fabrication technique makes it possible to form a pn junction having
30 excellent characteristics, to industrially manufacture a semiconductor electronic device from semiconductor diamond thin films, and to realize manufacture of small, high power devices, high

output, high frequency devices and high temperature operating devices and so forth, and is applicable to a semiconductor electronic device.

5 Brief Description of the Drawings

 The present invention will better be understood from the following detailed description and the drawings attached hereto showing certain illustrative forms of embodiment of the present invention. In this connection, it should be noted that such forms of
10 embodiment illustrated in the accompanying drawings hereof are intended in no way to limit the present invention but to facilitate an explanation and understanding thereof.

 In the drawings:

 With respect to the first object:

15 Fig. 1 is a diagrammatic view showing a substrate surface state according to a substrate pre-treatment in an embodiment illustrated;

 Fig. 2 is an inter-atomic force microscopic (AMF) photograph of a substrate surface configuration according to the substrate pre-
20 treatment in the embodiment illustrated;

 Fig. 3 is an optical-microscopic photograph comparing the surface configuration of a substrate subjected, and that of a substrate not subjected, to the substrate pre-treatment in the embodiment illustrated, each of which substrates thereafter had an epitaxial
25 growth of sulfur-doped, n-type semiconductor diamond thereon;

 Fig. 4 is a schematic view of a microwave plasma CVD apparatus used in the embodiment illustrated; and

 Fig. 5 is a listing showing conditions for sulfur-doped, n-type semiconductor diamond epitaxial growth in the embodiment
30 illustrated;

 With respect to the second object:

 Fig. 6 is a diagram showing the temperature dependency of the

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協、条約に基づいて公開された国、願

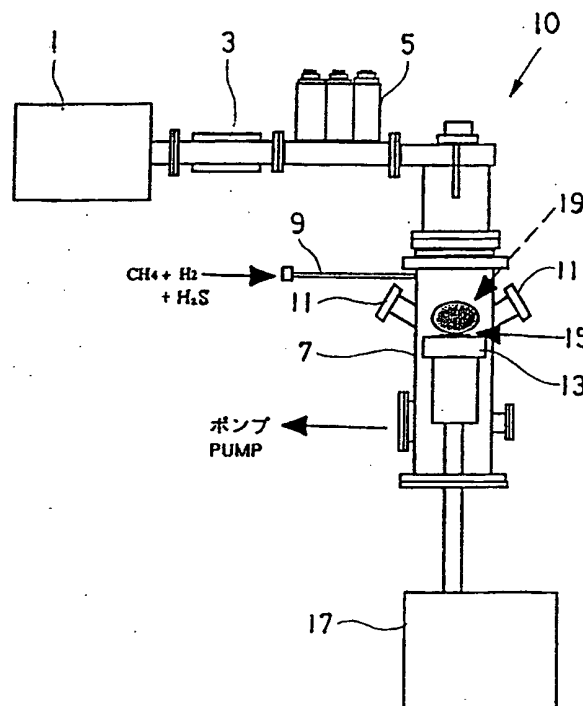
(51) 国際特許分類7 C30B 29/04	A1	(11) 国際公開番号 WO00/58534
		(43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01863	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 安藤寿浩(ANDO, Toshihiro)[JP/JP] 佐藤洋一郎(SATO, Yoichiro)[JP/JP] 野洲栄治(YASU, Eiji)[JP/JP] 蒲生美香(GAMO, Mika)[JP/JP] 坂口 勲(SAKAGUCHI, Isao)[JP/JP] 〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1 無機材質研究所内 Ibaraki, (JP)	
(22) 国際出願日 2000年3月27日(27.03.00)		(74) 代理人 平山一幸(HIRAYAMA, Kazuyuki) 〒160-0022 東京都新宿区新宿2-3-10 新宿御苑ビル6階 Tokyo, (JP)
(30) 優先権データ 特願平11/124682 1999年3月26日(26.03.99) JP		(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama, (JP) 科学技術庁 無機材質研究所長が代表する日本国 (JAPAN as represented by THE HEAD OF NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS, SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY)[JP/JP] 〒305-0032 茨城県つくば市並木1-1 Ibaraki, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: N-TYPE SEMICONDUCTOR DIAMOND AND ITS FABRICATION METHOD

(54)発明の名称 n型半導体ダイヤモンド及びその製造方法

(57) Abstract

A substrate (15) is polished into an inclined substrate and is exposed to a hydrogen plasma so that it is smoothed. This substrate (15) is heated under control to a surface temperature of 830 °C, and a mixed gas containing 1 % of methane, 50 ppm of hydrogen sulfide and hydrogen is introduced at a rate of 200 ml/min. into a reaction tube (7). A microwave plasma (19) is produced to grow n-type semiconductor diamond epitaxially over the substrate (15). Thus, there is fabricated a sulfur-doped n-type semiconductor diamond having a high mobility, a high quality, and a single donor level of an activation energy of 0.38 eV.



基板(15)を研磨して傾斜基板とし、この基板(15)を水素プラズマに晒して平滑化する。この基板(15)を加熱しつつ基板表面温度が830℃になるように制御するとともに、反応管(7)にメタン1%/硫化水素50ppm/水素の混合ガス200ml/minを導入し、マイクロ波プラズマ(19)を励起し、上記基板(15)上にn型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長させる。このようにして0.38eVの活性化エネルギーの単一ドナーレベルを有する高移動度かつ高品質のイオウドーピングn型半導体ダイヤモンドが得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
		VC	セント・ビンセント		ボネー		

明 細 書

n型半導体ダイヤモンド及びその製造方法

技術分野

この発明は、従来の半導体では不可能である小型ハイパワーデバイス、高出力高周波デバイス及び耐放射線集積回路等の電子デバイスなどに利用でき、n導電型の高移動度かつ結晶性の良いn型半導体ダイヤモンド及びその製造方法に関するもので、特に、ドナー原子をダイヤモンド中に効果的に添加したn型半導体ダイヤモンド及びその製造方法に関するものである。

背景技術

現在使用されているSi系半導体やガリウムヒ素半導体では、素子の微細化及び高密度化により素子内部の電界強度が上昇し、また使用時の発熱が問題となり、これらの半導体にとっては今後過酷な環境に適応することが要求される。

これに対し、ダイヤモンドはワイドバンドギャップ半導体であり、電子及び正孔移動度がもっとも高く、ブレイクダウン電界が非常に高いうえ、高温や放射線下での電子正孔対の発生が非常に少ないため、過酷な環境に適応し得ることから、ハイパワー、高周波動作、高温動作のデバイスに使用可能である。このようなダイヤモンド半導体デバイスを実現するためには、高品質のダイヤモンド結晶薄膜が必要である。

これまで低抵抗p型半導体ダイヤモンドはホウ素ドーピングで容易に作製することができたが、低抵抗n型半導体ダイヤモンドについては、CVDダイヤモンドへのドーピング法を含め数多くの製造法が研究されてきてはいるものの、高品質の半導体ダイヤモンド結晶薄膜を得ることは実際には困難であった。

例えば、チッソをドーピングしたダイヤモンドは活性化エネルギーが低いため室温では絶縁体になってしまうことが報告されている(Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 162, 3-14 (1990))。さらにリンをドーピングしたn型ダイヤモンド結晶薄膜も報告されているが、電気抵抗が高すぎて現実的な使用には適さない(Mat. Res. Soc.

Symp. Proc. 162, 23-34 (1990))。

また、マイクロ波プラズマCVD法により、メタンと硫化水素からn型ダイヤモンド薄膜を得る試みも報告されている(特開昭63-302516号公報)。しかしながら、同公報の表1及び表2から明らかなように、このマイクロ波プラズマCVD法により作製されたn型半導体ダイヤモンド薄膜の電子移動度は、表2に示された超高压法で作られたn型半導体ダイヤモンド単結晶の電子移動度に比べ、同等のイオウ濃度でありながら、異常に大きな値を示している。すなわち、このn型半導体ダイヤモンド薄膜は、欠陥が多く、半導体電子デバイスに適用できないことを示している。

また、マイクロ波プラズマCVD法によるリンドーブダイヤモンドの製造については、水素と炭化水素の反応ガス中にフォスフィン(PH_3)を導入しマイクロ波プラズマ中でフォスフィンを分解してリンをドーブする方法、及び高温下または紫外線照射下でフォスフィンを分解してリンをドーブする方法が知られている。

しかし、このマイクロ波プラズマCVD法によると、ダイヤモンド中へは水素と結合した状態のリンがドーブされるため、リンは電子の供給体とはならず、またリンがドーブされたとしても、n型半導体ダイヤモンドのキャリア移動度が低く、準位も深いため半導体電子デバイスに適用できる品質のn型半導体は得られていない。

以上のようにCVD法では、これまでも、n型半導体ダイヤモンド結晶薄膜の各種製造法について報告はあるが、半導体電子デバイスに適用できるレベルの品質のものは得られていない。

さらに、ダイヤモンドにリンイオンを加速して打ち込む方法も知られているが、この方法では炭素と比べて質量が大きいリンを打ち込むことになって、ダイヤモンド中に欠陥を生じさせるとともに、リンは炭素と結合することなしにダイヤモンド格子中に侵入型として含まれるため、ダイヤモンド格子中に結合を作ることとは困難であり、高品質のn型半導体ダイヤモンドは得られていない。

またプラズマを用いないダイヤモンドへのリンドーブ法として、反応系に黒鉛と赤リンを置き、系内で蒸発させてダイヤモンドを合成するとともに、その中に

リンをドーピングさせる化学輸送反応法も知られている。

しかし、黒鉛と赤リンの反応速度や蒸発速度の違いのため、リン濃度の制御が困難となり、高品質のn型半導体は得られない。

また、最近、5価以上の原子をドナー原子として添加したn型ダイヤモンド半導体の提案もなされている（特開平10-194889号公報参照）。しかしながら、イオウを添加した半導体電子デバイスに適用できるn型半導体ダイヤモンドは未だ実現されておらず、その製造方法について課題となっている。

この発明は、このような従来の技術における課題を解決するものであり、第1の目的として、半導体電子デバイスに適用可能な完全結晶性を有するn型ダイヤモンドを得ることができる製造方法を提供することである。

さらに第2の目的として、半導体デバイスに適用可能な完全結晶性を有するn型半導体ダイヤモンドを提供することにある。

発明の開示

この第1の目的を達成するために、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法は、ダイヤモンド基板を機械研磨によって傾斜基板にする処理と、この傾斜基板の表面を平滑化する処理と、揮発性炭化水素とイオウ化合物と水素ガスとから成る原料ガスをマイクロ波プラズマで励起して、所定の基板温度を保ちながら、平滑化処理した基板上にn型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長する処理工程とから成る。

ダイヤモンド基板は、ダイヤモンド（100）面方位基板を使用する。

また、傾斜基板は、ダイヤモンド（100）面方位基板の面法線が、 $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 010 \rangle$ 方向又は $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 001 \rangle$ 方向とが成す平面内で $\langle 100 \rangle$ 方向を基準として1.5～6度の範囲のいずれかの角度で傾くように機械研磨して形成する。

また、平滑化処理は、傾斜基板を水素プラズマに晒す処理又はアセチレン等の燃焼炎の酸化炎に晒す処理が好ましい。

これらの処理によって、この基板表面は原子オーダーで平滑化され、また（100）面が原子層オーダーでステップ状に連なった表面が得られる。

また、水素プラズマに晒す処理は、傾斜基板を水素圧力10～50 Torrかつマイクロ波出力が200～1200 Wのプラズマ中に、基板温度700～1200℃で処理時間0.5～5時間晒す処理を含む。

さらに、所定の基板温度は、700℃～1100℃、好ましくは830℃である。

また、原料ガスを構成する揮発性炭化水素は、アルカン又はアルケンである。このアルカンは、メタン、エタン又はプロパンであり、アルケンは、エチレン又はプロピレンであるのが好ましい。

また、原料ガスを構成するイオウ化合物は、硫化水素又は二硫化炭素が好ましいが、有機イオウ化合物であってもよく、例えば、低級アルキルメルカプタンが好適である。

また、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法においては、マイクロ波プラズマを、原料ガスを濃度0.1～5%のメタン、濃度1 ppm～2000 ppmの硫化水素及び水素とから構成し、この原料ガスを流量200 ml·min⁻¹で流しながら30～60 Torrの圧力に保ち、マイクロ波周波数2.45 GHz、及びマイクロ波出力300～400 Wで励起する。

このような方法による本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法によれば、キャリアが単一のドナーレベルから供給されるn型導電性を有し、移動度が大きく、かつ結晶欠陥の少ないn型半導体ダイヤモンドが製造できる。

また第2の目的を達成するために、本発明の製造方法で作製したn型半導体ダイヤモンドは、不純物原子がイオウ原子であり、このイオウ原子が0.38 eVの単一のドナーレベルを形成している。

さらに、このn型半導体ダイヤモンドは、キャリア移動度が温度(T)に対して室温以上の温度範囲において、 $T^{-3/2}$ 依存性である完全結晶性を有し、半導体電子デバイスに適用できる。

さらに、このn型半導体ダイヤモンドは、自由励起子及び束縛励起子による発光が観察される完全結晶性を有し、半導体電子デバイスに適用できる。

さらに、このn型半導体ダイヤモンドは、室温において、キャリア濃度が $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、かつ、キャリア移動度が $580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

以上である完全結晶性を有し、半導体電子デバイスに適用できる。

さらに、このn型半導体ダイヤモンドは、ラマンスペクトルのダイヤモンドピークの半値幅が 2.6 cm^{-1} 以下である完全結晶性を有し、半導体電子デバイスに適用できる。

したがって、本発明のn型半導体ダイヤモンドを使用すれば、従来からのp型半導体ダイヤモンド作製技術と組み合わせることによって、優れた電気的特性を有するpn接合を形成することができるとともに、半導体ダイヤモンド薄膜による半導体電子デバイスの工業的な製造が可能になり、小型ハイパワーデバイス、高出力高周波デバイス及び高温動作デバイス等の製造を実現することができる。

図面の簡単な説明

この発明は以下の詳細な説明及び本発明の実施例を示す添付図面によって、より良く理解されるものとなろう。なお添付図面に示す実施例は本発明を特定するものではなく、説明及び理解を容易とするためにだけ用いられるものである。

第1の目的に対応して図中、

図1は本実施例の基板前処理による基板表面状態を示す模式図である。

図2は本実施例の基板前処理による基板表面形状の原子間力顕微鏡（AFM）写真である。

図3は本実施例の基板前処理を施した基板と施さない基板とにイオウドーピングn型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長した場合の表面形状を比較した光学顕微鏡写真である。

図4は本実施例で用いたマイクロ波プラズマCVD装置の概略構成図である。

図5は本実施例のイオウドーピングn型半導体ダイヤモンドホモエピタキシー成長条件を示す図である。

第2の目的に対応して、

図6は本実施例のイオウドーピングn型半導体ダイヤモンドのキャリア濃度の温度依存性を示す図である。

図7は本実施例のイオウドーピングn型半導体ダイヤモンドのホール係数測定による移動度の温度依存性を示す図である。

図8は本実施例の基板温度780℃で成長させたイオウドープn型半導体ダイヤモンドのホール係数測定による移動度の温度依存性を示す図である。

図9は本実施例のイオウドープn型半導体ダイヤモンドと従来のリンドープn型半導体ダイヤモンドとの移動度の比較を示す図である。

図10は本実施例のイオウドープn型半導体ダイヤモンドのラマンスペクトルを示す図である。

図11は本実施例のイオウドープn型半導体ダイヤモンドの自由励起子発光と束縛励起子発光のスペクトルを示す図である。

図12は本実施例のイオウドープn型半導体ダイヤモンドの結晶性を示す図であり、(a)は2次電子顕微鏡(SEM)像を、(b)は反射電子線回折(RHEED)パターンを示している。

図13は本実施例のイオウドープn型半導体ダイヤモンドにおける2次イオン質量分析(SIMS)の原子濃度のプロファイルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法における最良な実施例を図面を参照して詳細に説明する。

なお、n型半導体ダイヤモンド成長法としては、原料ガスを活性化する方法に応じ、電気、熱及び光エネルギーのいずれかを利用する成長法でよいが、本実施例では電気エネルギー及び熱エネルギーを利用したマイクロ波プラズマCVD(化学気相成長)装置によるエピタキシャル成長法を使用する。

最初に、本実施例のエピタキシャル成長基板の前処理を説明する。この基板前処理は、(1)ダイヤモンド(100)面方位基板表面をこの面法線が<100>方向と<010>方向又は<100>方向と<001>方向とが成す平面内で<100>方向を基準として1.5～6度の範囲のいずれかの角度(傾斜角)で傾くように機械研磨して傾斜基板を作製し、(2)この傾斜基板を、水素プラズマに晒して表面を平滑化することを、特徴としている。

(1)の機械研磨は、粒度0.5μm以下のダイヤモンド砥粒を使用する。

(2)の表面平滑化処理は、下記に説明するマイクロ波プラズマ装置を使用し

、2.45GHzのマイクロ波出力200～1200W、水素圧力10～50 Torr、基板温度700～1200℃、処理時間0.5～5時間でおこなう。なお、この表面平滑化処理は、アセチレン等の燃焼炎の酸化炎に晒すことによって可能である。

図1(a)は、上記の基板前処理、すなわち、ダイヤモンド(100)基板の面法線が<100>方向と<010>方向又は<100>方向と<001>方向とが成す平面内で<100>方向を基準として1.5～6度の範囲のいずれかの角度(傾斜角)で傾くように機械研磨した傾斜基板の表面の状態を模式断面図により示したものである。

この図に示すように、この傾斜基板表面は、包絡面が機械研磨時に設定した所定の傾斜角(α)を有するが、ミクロに見ると、原子オーダーで非常に凹凸が多い。

図1(b)は、上記の基板前処理、すなわち、この傾斜基板を上記の水素プラズマに晒して平滑化処理を行い、この平滑化処理後の表面の状態を模式断面図により示したものである。

この図に示すように、この基板表面は、この平滑化処理によって、原子オーダーで表面が平滑化され、また(100)面が原子層オーダーでステップ状に連なった表面になる。

図2(a)は、上記(1)の機械研磨により作製した傾斜基板表面の原子間力顕微鏡(AFM)写真である。

この図から、表面に段差が多数存在すること、また、機械研磨に使用した砥粒による細い筋状痕も多数存在することが判る。

すなわち、上記(1)によって作製した傾斜基板の表面は、図1(a)の模式図に示したように、この傾斜基板表面の包絡面が機械研磨時に設定した所定の傾斜角度を有し、ミクロに見ると、原子オーダーで非常に凹凸が多い。

図2(b)は、この傾斜基板に上記(2)の平滑化処理を施した後の表面のAFM写真である。

この図から、図2(a)に見られた段差が少なくなり、また、砥粒による細い筋状痕も無くなっており、原子オーダーで表面が平滑化されていることが判る。

すなわち、上記（２）の表面平滑化処理によって、図１（ｂ）の模式図に示したように、この基板表面は、原子オーダーで表面が平滑化され、また（１００）面が原子層オーダーでステップ状に連なった表面になる。

図３（ａ）は、上記（１）及び（２）の基板前処理を施した基板に、下記に詳述する、メタンガスと硫化水素ガスを水素ガスで希釈した原料ガスを使用してマイクロ波プラズマＣＶＤ法によりエピタキシャル成長させた厚さ１μｍのｎ型ダイヤモンド薄膜の表面の光学顕微鏡写真である。図３（ｂ）は、上記（１）及び（２）の基板前処理を施さない（１００）基板上に、エピタキシャル成長させたｎ型ダイヤモンド薄膜の表面の光学顕微鏡写真である（基板前処理以外は上記と同一条件で作製）。

図３（ａ）に見られるように、上記（１）及び（２）の基板前処理を施した基板にエピタキシャル成長させたｎ型ダイヤモンド薄膜の表面は非常に平坦であり、原子オーダーで平坦であることが判る。また、このｎ型ダイヤモンド薄膜は、下記に詳述するように、結晶性を評価する測定、例えば、移動度の温度依存性、励起子発光、或いはラマンスペクトル等の測定において、非常に高い完全結晶性を示している。

一方、図３（ｂ）に見られるように、上記（１）及び（２）の基板前処理を施さない基板にエピタキシャル成長させたｎ型ダイヤモンド薄膜の表面は、三角錐状の双晶が成長しており、また研磨痕を反映した凹凸の激しい表面であることが判る。また、このｎ型ダイヤモンド薄膜は、結晶性を評価する測定においても、上記（１）及び（２）の基板前処理した基板にエピタキシャル成長させたｎ型ダイヤモンド薄膜のような高い完全結晶性を示さない。

なお、（１００）面に平行に、すなわち、傾斜角０で機械研磨し、（２）の平滑化処理をした場合の基板表面は、図１（ｃ）に示すように、（１００）面が原子層オーダーで互いに上下した、すなわち、（１００）面が凹凸に連なった面になり、この面にエピタキシャル成長したｎ型ダイヤモンド薄膜の表面は図３（ｂ）に示したような双晶が発生し、また、上記の結晶性を評価する測定においても良い結果が得られない。

以上説明したように、エピタキシャル成長用基板の前処理として、（１）ダ

イヤモンド(100)面方位基板の面法線が<100>方向と<010>方向又は<100>方向と<001>方向とが成す平面内で<100>方向を基準として1.5~6度の範囲のいずれかの角度(傾斜角)で傾くように機械研磨した傾斜基板を作製し、次に、(2)この傾斜基板を、水素プラズマに晒して表面を平滑化することによって、原子オーダーで表面が平滑化され、かつ、(100)面が原子層オーダーでステップ状に連なった表面が得られ、この基板上にエピタキシャル成長することにより、結晶性の良いn型ダイヤモンドをエピタキシャル成長することができる。

次に、本実施例で使用したマイクロ波プラズマCVD装置を説明する。図4は本実施例で使用するマイクロ波プラズマCVD装置の概略構成図である。

図4を参照すると、本実施形態で使用するマイクロ波プラズマCVD装置10は、例えば2.45GHzのマイクロ波発生装置1と、アイソレータ及びパワーモニター3と、チューナー5とを有しマイクロ波が照射される反応管7と、この反応管7を真空排気する真空ポンプ(図示しない)と、反応管7に原料ガスである混合ガス又はバージ用ガスを切り換えて供給するガス供給ライン9と、複数の光学窓11, 11と、反応管内に設けられた基板ホルダー13と、この基板ホルダー13上に設置された基板15を加熱又は冷却する温度制御システム17とを備え、基板15上にガスが供給されてマイクロ波プラズマ19が発生するようになっている。なお、基板温度は光高温計でモニターしている。

次に、マイクロ波プラズマCVD法によるn型半導体ダイヤモンドのエピタキシャル成長条件について説明する。この成長条件は、原料、温度、圧力、ガス流量、不純物添加量、基板面積等により異なる。

図5は本実施例におけるイオウドープ半導体ダイヤモンドホモエピタキシーの成長条件を示す図である。図5を参照して説明すると、本実施例では反応ガスがメタン/硫化水素/水素の混合ガスを原料ガスとして使用しているが、アルカン、アルケン等の揮発性炭化水素/イオウ化合物ガス/水素の混合ガスであれば原料ガスとして使用可能である。炭化水素はダイヤモンドの構成元素である炭素のソースとして、イオウ化合物ガスはドナー原子のソースとして、また水素はキャリアガスとして使用している。

アルカンとしては例えばメタン、エタン、プロパンを使用し、アルケンとしては例えばエチレン、プロピレンを使用するが、揮発性炭化水素としてメタンはダイヤモンドの構成元素の炭素供給を最小限に抑えることが容易にできるので最も好ましい。

イオウ化合物としては、例えば硫化水素 (H_2S)、二硫化炭素 (CS_2) 等の無機イオウ化合物、低級アルキルメルカプタン等の有機イオウ化合物が挙げられるが、硫化水素が最も好ましい。

したがって、混合ガスとしてはメタン／硫化水素／水素を使用するのが好ましい。混合ガス中のメタン濃度は0.1%～5%、好ましくは0.5%～3.0%で使用するのがよい。混合ガス中の硫化水素の濃度は、1 ppm～2000 ppm、好ましくは5 ppm～200 ppmで使用するのがよい。

本実施例ではメタン濃度1%、硫化水素10～100 ppmである。硫化水素の濃度が増加するとキャリア濃度が増加するが、この硫化水素の濃度範囲では移動度は硫化水素の添加量が50 ppmで最大となることから50 ppmが最も好ましい。

全ガス流量は装置の規模、例えば反応管部の体積、供給ガス流量及び排気量等によるが、本実施形態では200 ml/minである。

ガス流量は各ガス種に対応したマスフローコントローラで制御するが、硫化水素の添加量は例えば100 ppm硫化水素／水素の混合ガスポンペを用い、キャリア水素で希釈してマスフローコントローラで流量制御して、所定の添加量の割合に制御している。

本実施例では100 ppm硫化水素／水素の混合ガスポンペを使用する。本実施形態では硫化水素濃度を50 ppmに設定しているので、全流量が200 ml/minの場合、キャリア水素ガスを100 ml/minとして100 ppm硫化水素／水素の混合ガスポンペから100 ml/minを流すと全体で硫化水素濃度が50 ppmに設定できる。

マイクロ波プラズマCVDでは気圧がだいたい30～60 Torr内であり、本実施例では40 Torrとした。マイクロ波放電では比較的高い圧力でグロー放電を維持する。

ダイヤモンドを析出する基板の温度は700℃～1100℃とするが、本実施例では830℃である。

また基板ダイヤモンドとしてIbダイヤモンドを使用したか、このタイプのダイヤモンドに限られず、IaやII型でもよい。さらに本実施形態では(100)面にダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させるが、(100)面に限らず、例えば(111)面や(110)面でもよい。

次に、本実施例におけるn型半導体ダイヤモンドの作製プロセスについて説明する。

先ず、エキタピシャル成長用基板の前処理として、粒度0.5μm以下のダイヤモンド砥粒を使用して、ダイヤモンド(100)面方位基板表面を、この面法線が、<100>方向と<010>方向又は<100>方向と<001>方向とが成す平面内で<100>方向を基準として1.5～6度の範囲のいずれかの角度(傾斜角)で傾くように機械研磨した傾斜基板を作製し、この傾斜基板を、上記に説明したマイクロ波プラズマ装置を使用し、2.45GHzのマイクロ波出力200～1200W、水素圧力10～50Torrの水素プラズマに晒して、基板温度700～1200℃、処理時間0.5～5時間で表面を平滑化する。なお、この表面平滑化処理は、アセチレン等の燃焼炎の酸化炎に晒すことによって可能である。

次に、この基板を洗浄処理し、基板ホルダーに設置して、ガス供給ラインから水素パージを数回繰り返し真空容器内の窒素や酸素を除去する。次いで、基板ホルダーを加熱しつつ基板表面温度が830℃となるように制御するとともに40Torrに圧力制御する。なお、基板表面温度は例えば光高温計で測定する。

次に、40Torrの圧力制御の下にマイクロ波放電させるとともにガス供給ラインでパージ用水素ガスをメタン1%/硫化水素50ppmの水素希釈の混合ガスに切り換えて反応管に200ml/minで導入すると、基板上方にプラズマが発生する。このプラズマ流がダイヤモンド基板に供給され、ダイヤモンド薄膜がエピタキシャル成長する。

所定膜厚になったら、ガス供給ラインを水素パージに切り換えると同時にマイクロ波放電を停止し、基板加熱を停止又は冷却する。

最後に室温に戻ったら、常圧復帰した反応管の基板ホルダーから、ダイヤモンド基板を取り出す。

このようにして製造したダイヤモンド結晶薄膜に、測定温度250～550 Kにおいてオーミック特性を確認した電極を形成した。

このようにして製造したダイヤモンド結晶薄膜は、測定温度250～550 Kにおいて、すべて負のホール係数を示し、室温での移動度は $580 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ と高く、また、反射電子線回折 (RHEED) で鮮明な菊池パターンが観測でき、結晶薄膜の結晶性がきわめて高い。

以上の説明から明らかなように、本実施例のn型半導体ダイヤモンドの製造方法によれば、高移動度かつ結晶性のよいn型半導体ダイヤモンドを得ることができる。

次に、このようにして製造したn型半導体ダイヤモンドの特性について詳しく説明する。

図6は本実施形態に係るn型半導体ダイヤモンドのキャリア濃度の温度依存性を示す図である。

図6から分かるように、キャリア濃度は温度上昇につれて $10^{12} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ まで増加しており、ダイヤモンド薄膜の伝導度は室温で $1.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。この図から判るように、キャリア濃度は温度の逆数に対して完全な指数関数依存性を示しており、このことは、キャリアが単一ドナー準位からのみ供給されていることを示している。図6から判るように、ドナー準位の活性化エネルギーは 0.38 eV である。

すなわち、本発明のn型半導体ダイヤモンドは、イオウ (S) 原子が 0.38 eV の活性化エネルギーで単一ドナー準位を形成しているn型半導体ダイヤモンドである。

図7は本実施例のn型半導体ダイヤモンドのホール係数測定による移動度の温度依存性を示す図である。

測定温度250～550 Kにおいて、すべて負のホール係数を示す。

図7から明らかなように、室温におけるキャリア濃度は $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ で、移動度は $580 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ である。

図8は780℃で成長させたn型半導体ダイヤモンドのホール係数測定による移動度の温度依存性を示す図である。基板温度以外の成長条件は同一であるが、基板温度が低いので、結晶中へのイオウ（S）の取り込み量は少ない。

図8に示す例では移動度が $980 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であり、したがって本発明のn型半導体ダイヤモンドはイオウのドーブ量が少ない場合においても極めて高い移動度を示す。

なお、IIa型ダイヤモンドの電子移動度は約 $2000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と推定されているが、本実施例の製造方法によれば、極めて結晶性がよく作製できるため、IIa型ダイヤモンド基板を用いれば $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 台の移動度も可能である。

図9は本実施例のイオウ（S）ドーブn型半導体ダイヤモンドと従来のリン（P）ドーブn型半導体ダイヤモンドとの移動度の比較を示す図である。

図9中、□印は成長温度が780℃、○印が830℃での、本発明によるSドーブn型半導体ダイヤモンドのデータであり、黒丸及び鎖線で示したものが従来のPドーブn型半導体ダイヤモンドのデータである。

従来のPドーブn型半導体ダイヤモンドでは、室温で移動度が $10 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 程度であり、最高値でも $30 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 程度である（Diamond and Related Materials 7 (1998) 540-544, S. Koizumi et al参照）。

これに対して、本実施例のSドーブn型半導体ダイヤモンドでは、上述したように移動度が約 $600 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であり、極めて高移動度である。

さらに、本発明の製造方法によるイオウ（S）ドーブn型半導体ダイヤモンドでは、移動度の温度特性が結晶欠陥が多い場合に示す温度依存性とは逆に、高温になるにつれて小さくなる、 $T^{-3/2}$ 依存性を示す。

この温度特性は、キャリアの散乱過程がフォノンによるものが支配的であることを示しており、完全結晶性の高い単結晶においてのみ観測されるものである。したがって、本実施例のイオウ（S）ドーブn型半導体ダイヤモンドは、結晶欠陥が極めて少なく、したがって、キャリアの源が結晶欠陥などではなくドーバント原子によるものであり、半導体電子デバイスとして使用できる完全結晶性を有することが判る。

図10は本実施例のn型半導体ダイヤモンドのラマンスペクトルを示す図である。図10から明らかなように、波数が 1333 cm^{-1} のピーク以外に何もピークがなく、その半値幅は約 2.6 cm^{-1} と極めて狭い。したがって、本実施例のn型半導体ダイヤモンドは極めて結晶性が高い。なお図示していないが、上記基板前処理を施さないでエピタキシャル成長したn型半導体ダイヤモンドの波数は約 6 cm^{-1} である。

図11は本実施例のn型半導体ダイヤモンドの自由励起子発光と束縛励起子発光のスペクトルを示す図である。図11から明らかなように、本実施例のn型半導体ダイヤモンドでは 235 nm 付近の自由励起子発光(FE)と 238 nm 付近の束縛励起子発光(BE)とが観測される。このことは、特に、ドーブしたイオウがダイヤモンド格子の格子点に存在し、かつ、ダイヤモンド結晶のバンドギャップ内に完全なドナーレベルを形成していることを示している。また、上記基板前処理を施さないでエピタキシャル成長したn型半導体ダイヤモンドでは、自由励起子発光と束縛励起子発光は観測されない。

図12(a)は2次電子顕微鏡(SEM)写真を示し、(b)は反射電子線回折(RHEED)パターンを示す。図12(a)から明らかなように、本実施例のn型半導体ダイヤモンドの表面は非常になめらかである。そして、図12(b)から明らかなように、非常に鮮明な菊池パターンが生じており、結晶性が極めて高いことが確認できる。

図13は本実施例のn型半導体ダイヤモンドにおける2次イオン質量分析(SIMS)による原子濃度のプロファイルを示す図である。図13から本実施例のn型半導体ダイヤモンド中でイオウ(S)が一定濃度でドーブされており、このイオウ(S)は少なくともSIMSの検出限界の 10^{13} cm^{-3} 以上ドーブされていることが判る。

以上の説明から明らかなように、本実施例で作製されるn型半導体ダイヤモンドは、キャリアが単一のドナーレベルから供給されるn型導電性を有し、結晶欠陥が少なく移動度が大きい。したがって、従来からのp型半導体ダイヤモンド作製技術と組み合わせることによって、優れた特性を有するpn接合を形成することができる。

なお、本実施例は本発明の例示的な実施例について説明したものであり、本発明の要旨及び範囲を逸脱することなく、実施例での種々の変更、省略、追加が可能である。したがって本発明は実施例に限定されるものでなく、特許請求の範囲に記載された要素によって規定される範囲及びその均等範囲を包含するものとして理解されなければならない。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明のn型半導体ダイヤモンド及びその製造方法によって、半導体ダイヤモンド薄膜による半導体電子デバイスの工業的な製造が可能になり、小型ハイパワーデバイス、高出力高周波デバイス及び高温動作デバイス等の製造が実現できる。

請 求 の 範 囲

1. n型半導体ダイヤモンドの製造方法において、ダイヤモンド基板を機械研磨によって傾斜基板にし、この傾斜基板の表面を平滑化処理し、揮発性炭化水素とイオウ化合物と水素ガスとから成る原料ガスをマイクロ波プラズマで励起して、所定の基板温度を保ちながら、上記平滑化処理した基板上にn型半導体ダイヤモンドをエピタキシャル成長することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンドの製造方法。
2. 前記ダイヤモンド基板は、ダイヤモンド(100)面方位基板であることを特徴とする、請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
3. 前記傾斜基板は、ダイヤモンド(100)面方位基板をこの基板の面法線が $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 010 \rangle$ 方向又は $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 001 \rangle$ 方向とが成す平面内で $\langle 100 \rangle$ 方向を基準として1.5～6度の範囲のいずれかの角度で傾くように機械研磨した傾斜基板であることを特徴とする、請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
4. 前記平滑化処理は、前記傾斜基板を水素プラズマに晒す処理又はアセチレン等の燃焼炎の酸化炎に晒す処理であることを特徴とする、請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
5. 前記水素プラズマに晒す処理は、前記傾斜基板を水素圧力10～50 Torrかつマイクロ波出力が200～1200Wのプラズマ中に、基板温度700～1200℃で処理時間0.5～5時間晒す処理であることを特徴とする、請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
6. 前記所定の基板温度は、700℃～1100℃、好ましくは830℃であることを特徴とする請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。

7. 前記揮発性炭化水素が、アルカン又はアルケンであることを特徴とする、請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
8. 前記アルカンがメタン、エタン又はプロパンであることを特徴とする、請求項7記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
9. 前記アルケンが、エチレン又はプロピレンであることを特徴とする、請求項7記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
10. 前記イオウ化合物が、硫化水素又は二硫化炭素であることを特徴とする、請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
11. 前記イオウ化合物が、有機イオウ化合物であることを特徴とする、請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
12. 前記有機イオウ化合物が、低級アルキルメルカプタンであることを特徴とする、請求項11記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
13. 前記マイクロ波プラズマは、濃度0.1%~5%のメタン、濃度1ppm~2000ppmの硫化水素及び水素とから成る前記原料ガスを流量200ml \cdot min⁻¹で流しながら30~60 Torrの圧力に保ち、マイクロ波周波数2.45 GHz、及びマイクロ波出力300~400 Wで励起することを特徴とする、請求項1記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。
14. 請求項1~13のいずれかに記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法により製造したn型半導体ダイヤモンド。
15. 不純物原子がイオウ原子であり、このイオウ原子が0.38 eVのドナーレベルを形成していることを特徴とする請求項14に記載のn型半導体ダイヤ

モンド。

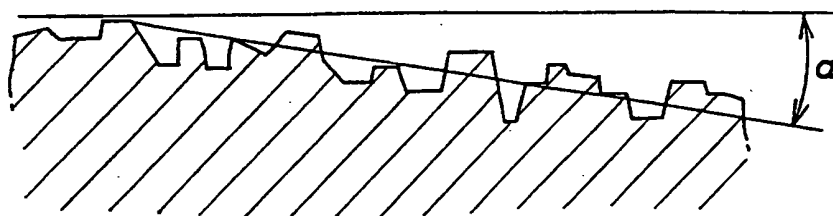
16. キャリア移動度の温度 (T) 依存性が、室温以上の温度範囲において、 $T^{-3/2}$ 依存性であることを特徴とする、請求項14に記載のn型半導体ダイヤモンド。

17. 自由励起子及び束縛励起子による発光が観察されることを特徴とする、請求項14に記載のn型半導体ダイヤモンド。

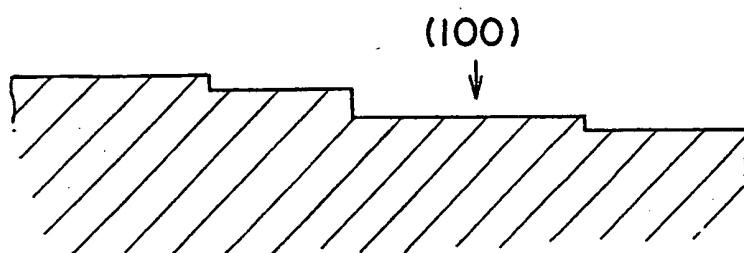
18. 室温において、キャリア濃度が $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、かつ、キャリア移動度が $580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であることを特徴とする、請求項14に記載のn型半導体ダイヤモンド。

19. ラマンスペクトルのダイヤモンドピークの半値幅が 2.6 cm^{-1} 以下であることを特徴とする請求項14に記載のn型半導体ダイヤモンド。

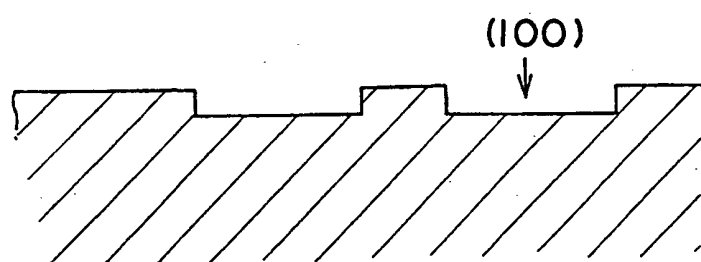
第 1 図



(a)

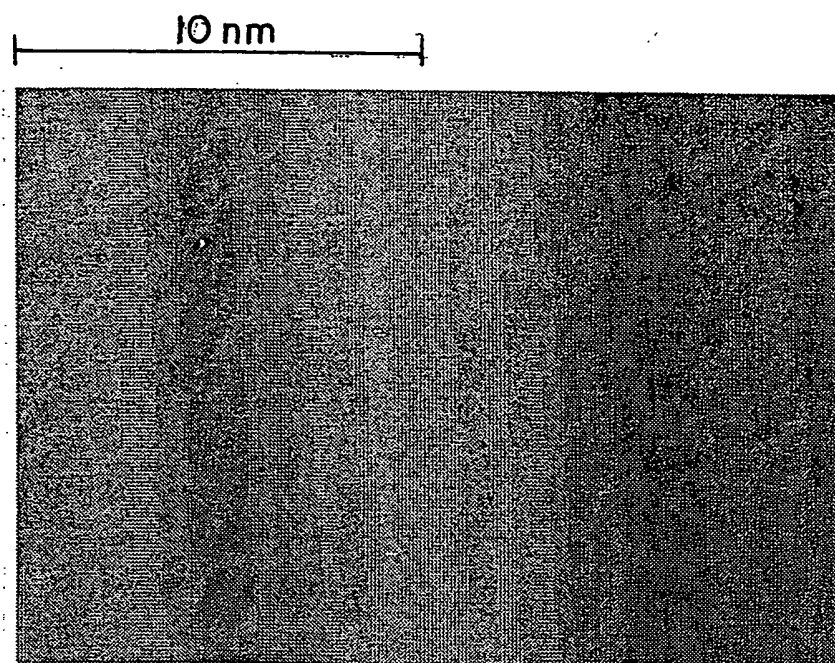


(b)

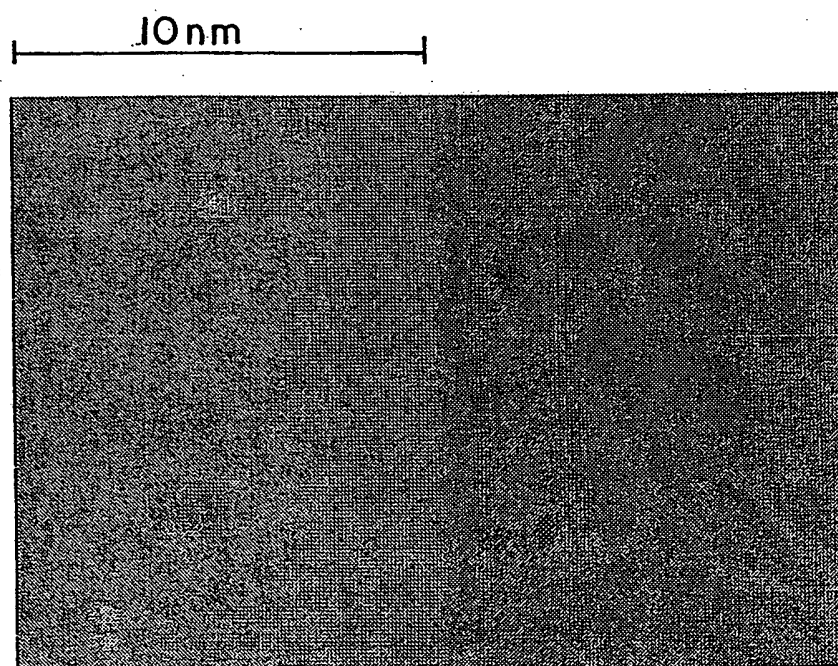


(c)

第 2 図

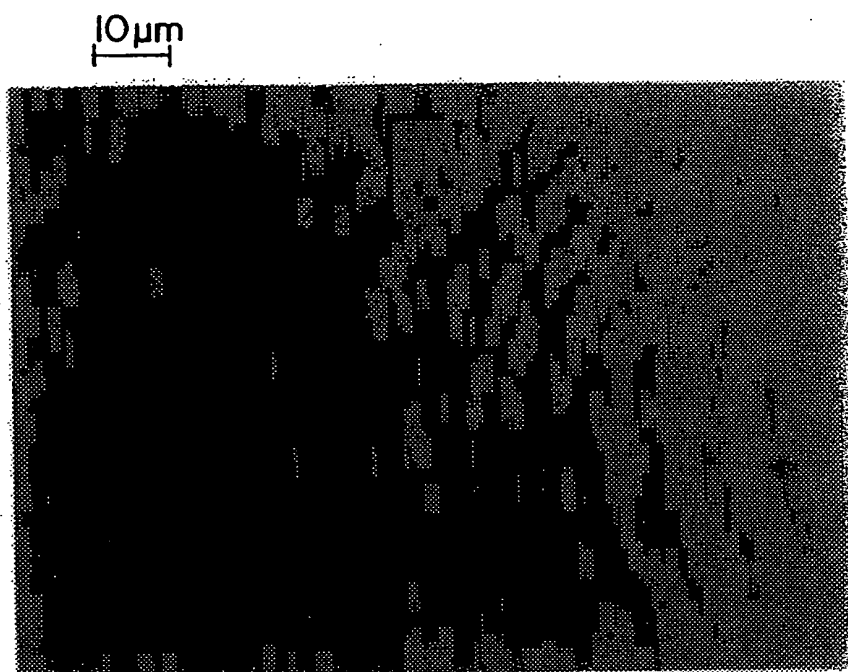


(a)

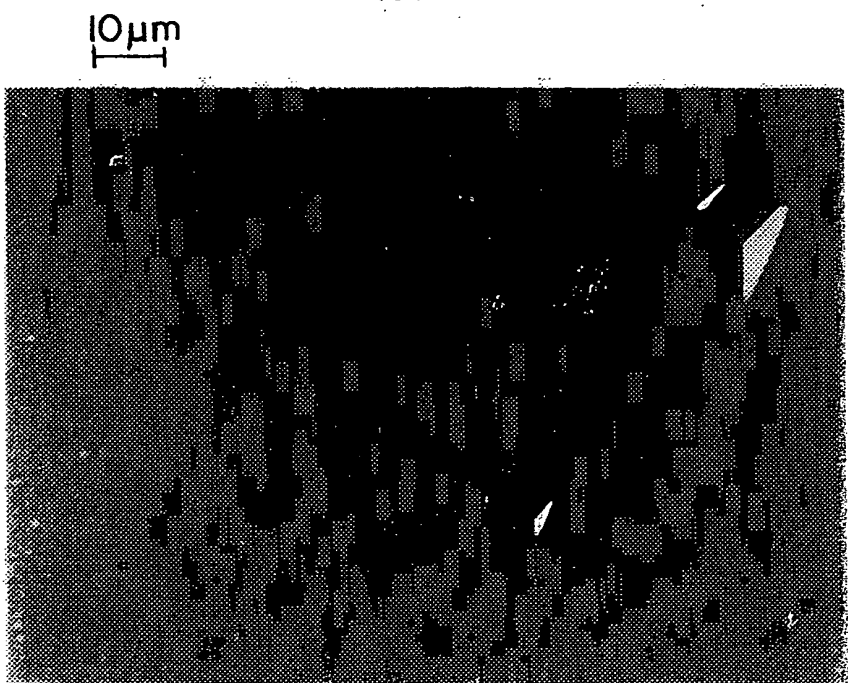


(b)

第 3 図

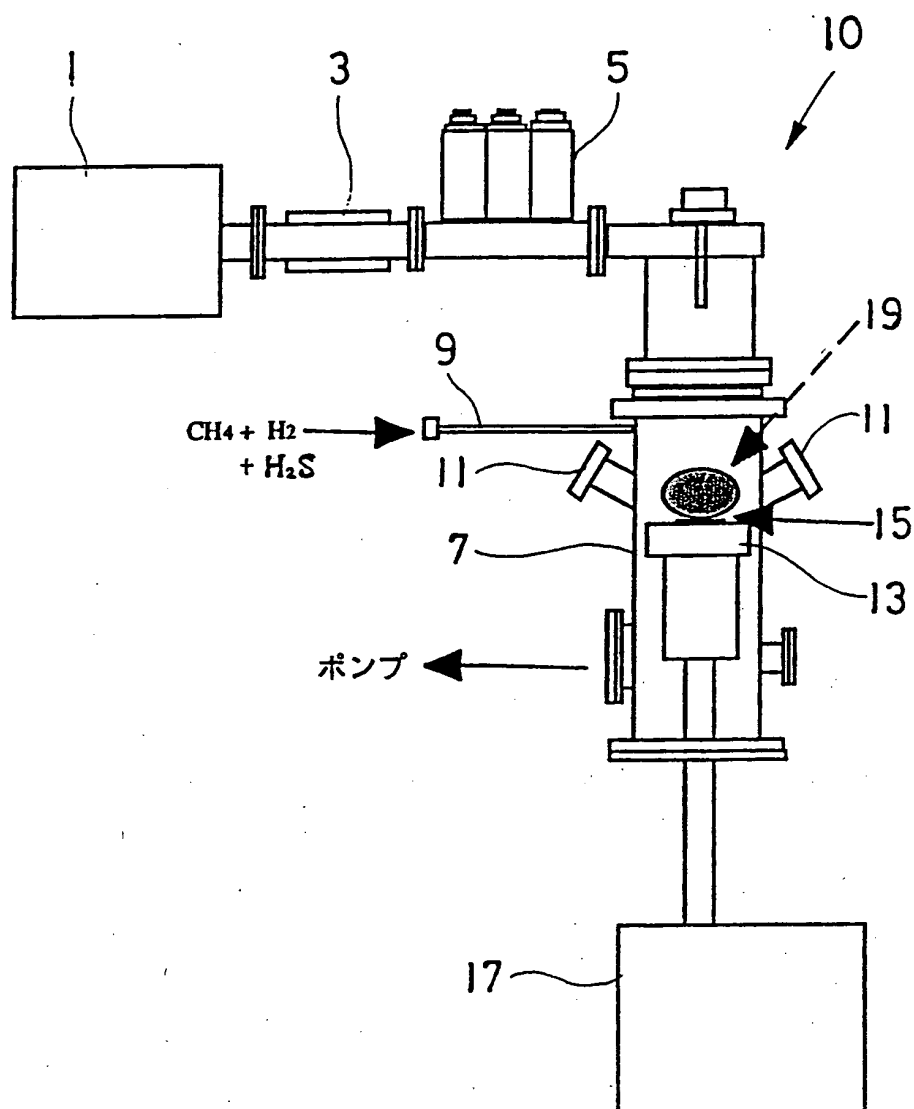


(a)



(b)

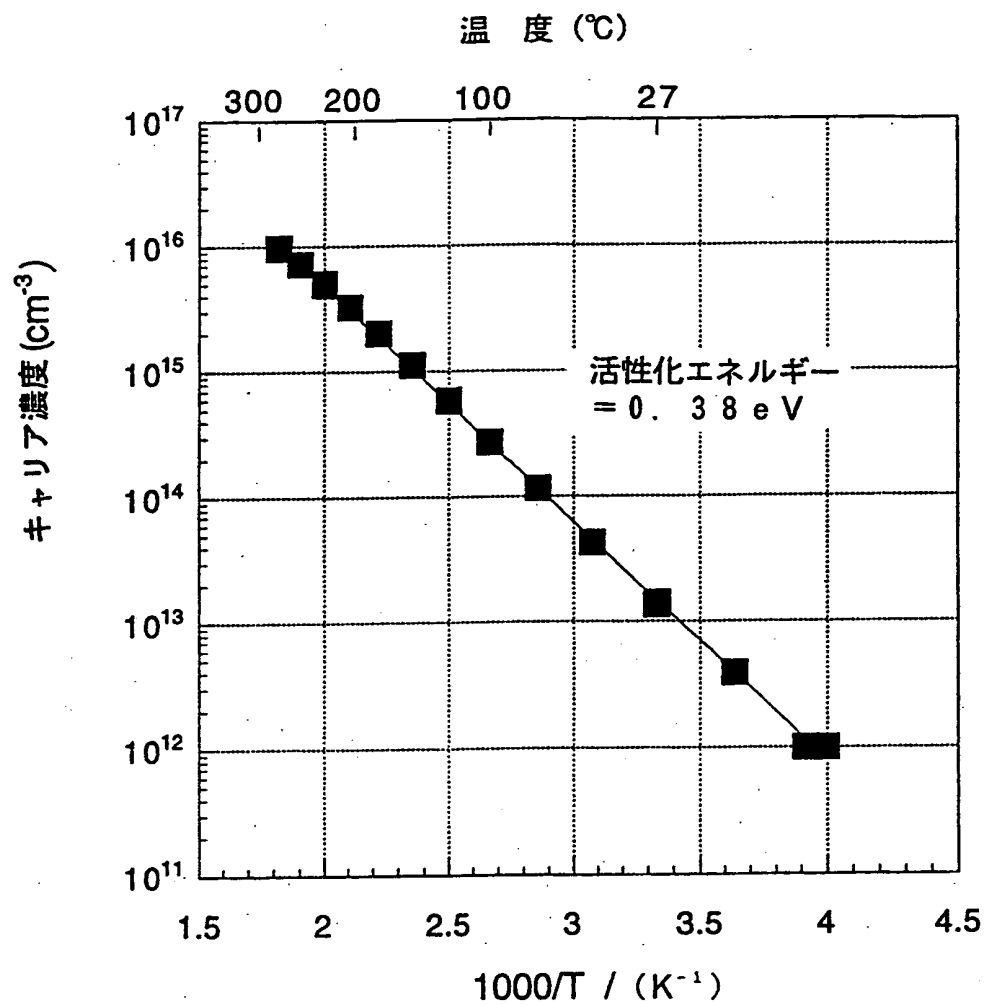
第 4 図



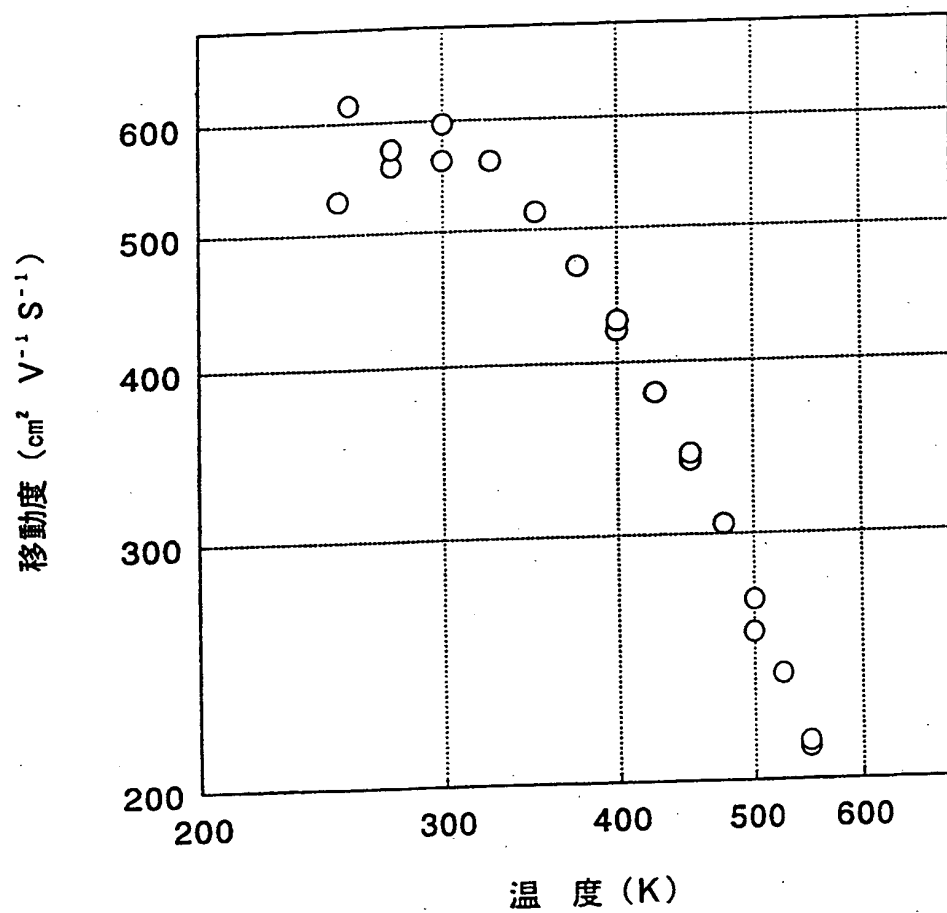
第 5 図

ガスソース	CH ₄ / H ₂ S / H ₂
CH ₄ 濃度	1.0%
H ₂ S 濃度	10~100 ppm
S / C 比	1000~10000 ppm
全ガス流量	200 ml min ⁻¹
気 圧	40 Torr
マイクロ波	2.45 GHz, 300~400 W
基板温度	830°C
ダイヤモンド基板	HP-HT Ibダイヤモンド (100)

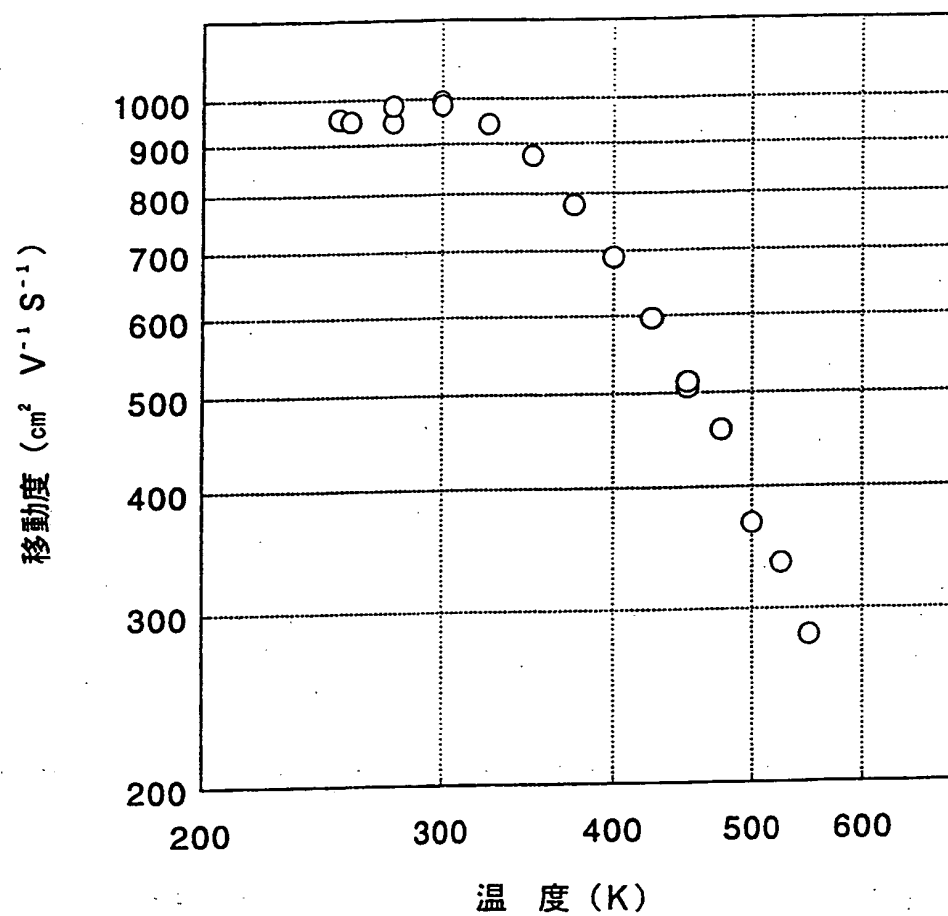
第 6 図



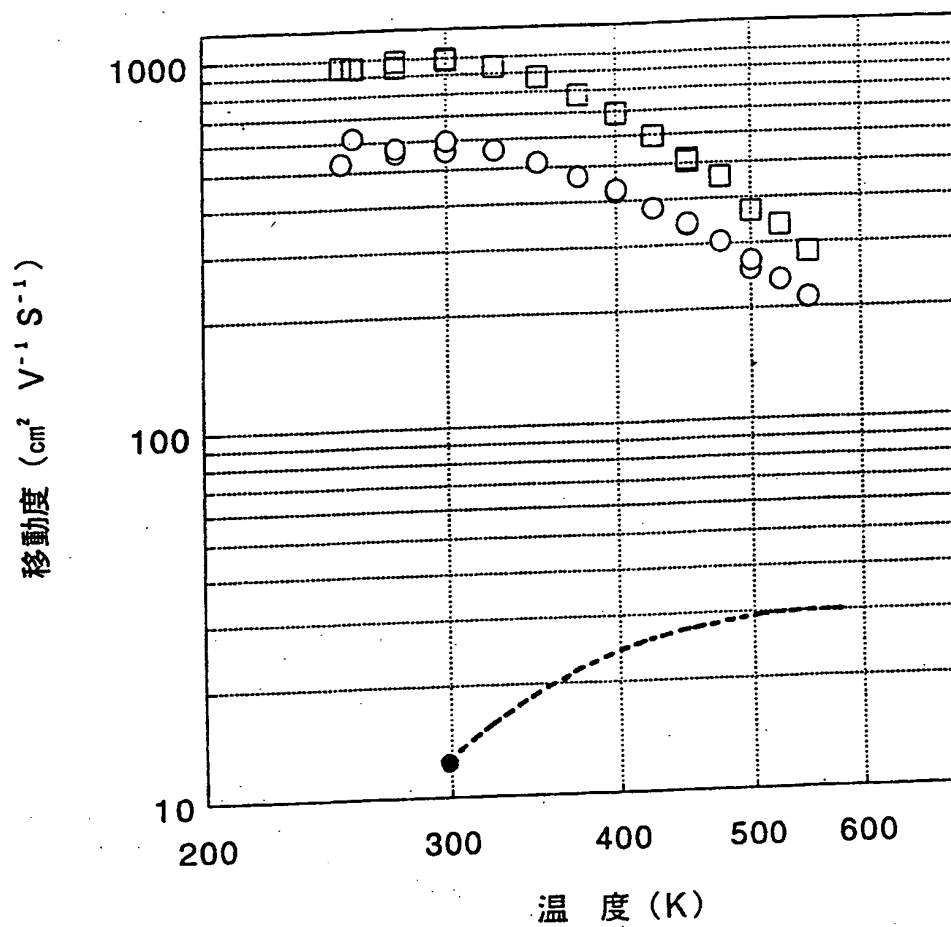
第 7 図

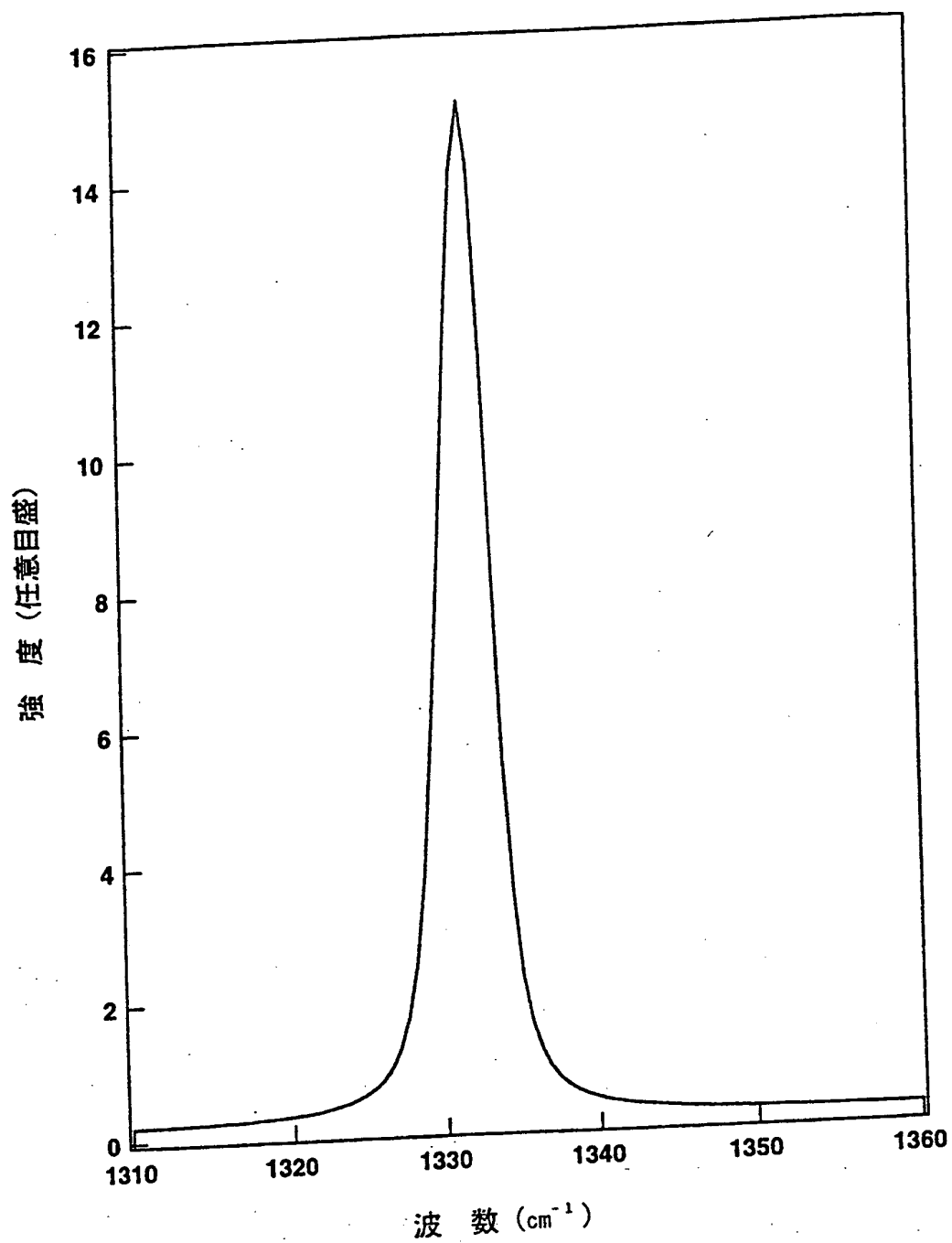


第 8 図



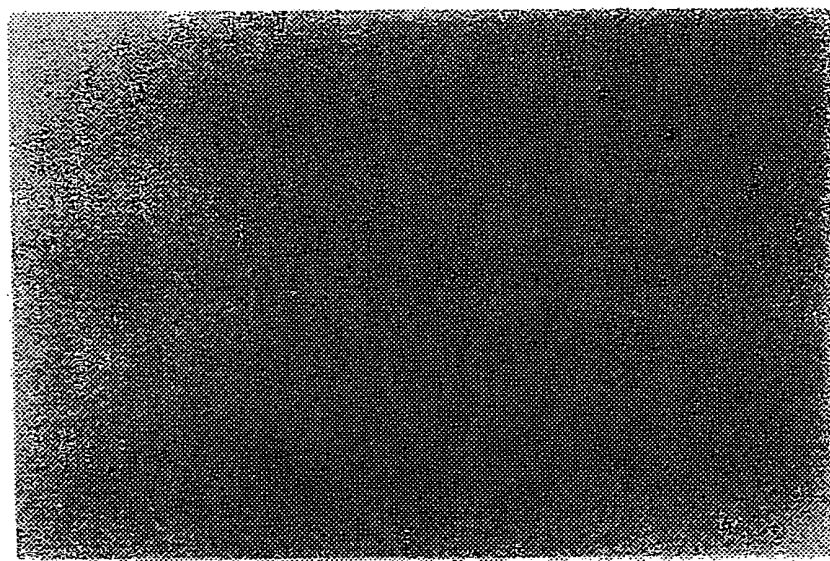
第 9 図



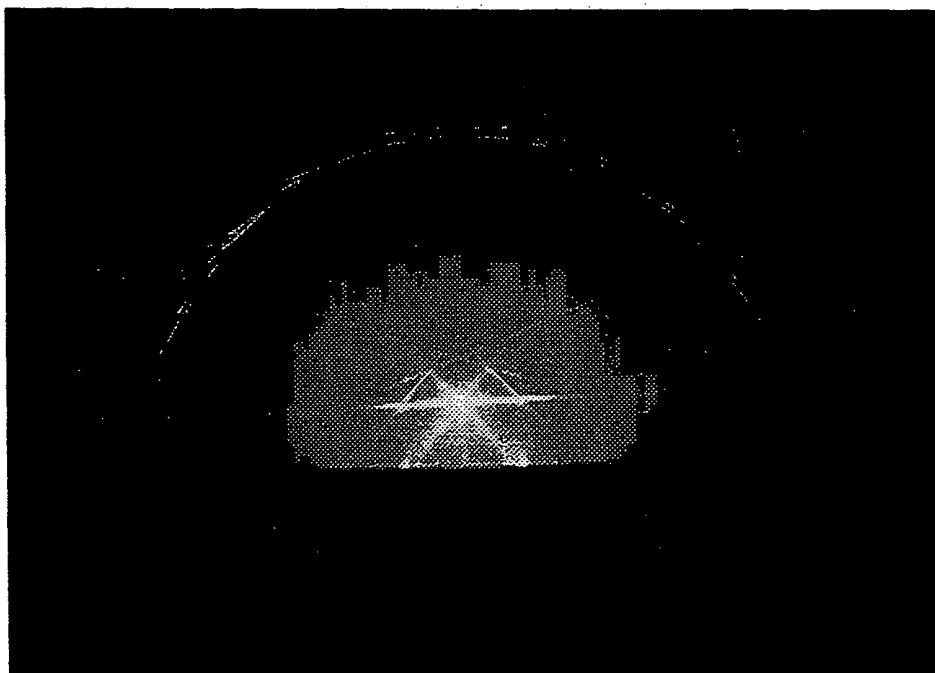


第 12 図

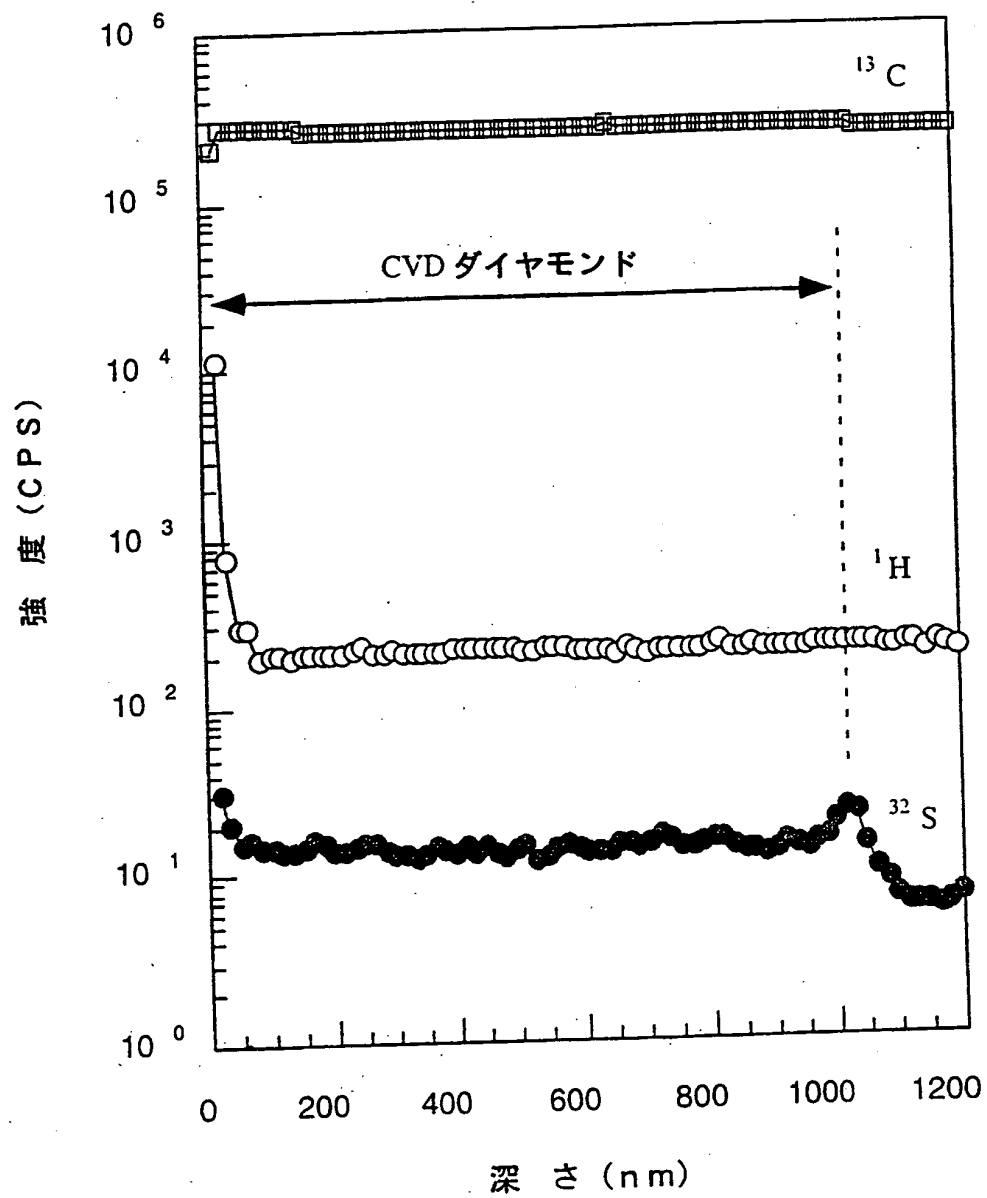
(a)



(b)



第 13 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C30B29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, "diamond, n-type, sulfur"
JICST FILE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 63-302516, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 December, 1988 (09.12.88), Claims 1 to 3; page 2, lower right column, lines 15 to 18; page 3, upper left column, lines 13 to 19; Table 1 (Family: none)	1 - 19
Y	JP, 5-24989, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0005], [0010] (Family: none)	1 - 19
Y	JP, 5-17291, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims 2, 5; Par. Nos. [0007], [0026] to [0027], [0037] (Family: none)	1 - 19
Y	A. B. Anderson et al., "Molecular-orbital theory of monatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond", Physical Review B, Vol.54, No.20, Nov. 1996, pp. 14341-14348, especially, TABLE III	15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2000 (28.04.00)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No

Telephone No

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/01863

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C30B29/04

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE, 「diamond, n-type, sulfur」
JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 63-302516, A (住友電気工業株式会社), 9.12月.1988(09.12.88), 請求項1-3, 第2頁右下欄第15-18行, 第3頁左上欄第13-19行, 表1 (ファミリーなし)	1 - 19
Y	JP, 5-24989, A (住友電気工業株式会社), 2.2月.1993(02.02.93), 請求項1, 段落【0003】, 【0005】, 【0010】 (ファミリーなし)	1 - 19
Y	JP, 5-17291, A (松下電器産業株式会社), 26.1月.1993(26.01.93), 請求項2, 5, 段落【0007】, 【0026】 - 【0027】, 【0037】 (ファミリー なし)	1 - 19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 28.04.00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
五十棲 毅

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	A. B. Anderson et al., "Molecular-orbital theory of monatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond", Physical Review B, Vol. 54, No. 20, Nov. 1996, pp. 14341-14348 特にTABLE III	15